

Al-YパッキセメンテーションによるNi基超合金の表面改質とそれに伴う組織変化に関する研究

著者	尹 正 模
号	1174
発行年	1990
URL	http://hdl.handle.net/10097/9981

氏 名	尹 正 模
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 12 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 57 年 2 月 国立全北大学校大学院金属製錬専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	Al-Y パックセメンテーションによる Ni 基超合金の 表面改質とそれに伴う組織変化に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大森 康男 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 杉本 克久 東北大学助教授 井上 博文

論 文 内 容 要 旨

ODS 超合金は、タービン材料として多く使用されている超合金の一つであり、今後、益々劣悪な極端条件下での使用が予想される。したがって、使用温度の増加と寿命延長のため、材料に対してより高い高温クリープ強度、疲労強度が要求される。

現在、この超合金は Y_2O_3 の分散と γ' 相の析出によって、機械的性質が維持されているが、合金中の Cr 濃度が低いため、耐酸化性および耐腐食性が劣るなどの欠点を有する。

したがって、高温での機械的性質と耐環境性を同時に維持するためにはコーティングなど表面処理が必要であり、材料の性質およびマトリックスの変化を保護するコーティング層の形成を可能とする表面改質が望まれている。

耐酸化性および耐腐食性はコーティング層の厚さに比例して増大するが、ODS 超合金に対して、拡散コーティングは厚い Al コーティング層を形成する場合にはボイドが生成し、酸化時に保護性酸化被膜の剥離を誘発するなどの欠点のため、オーバーレイコーティングに比べ、不利であるとされている。オーバーレイコーティングの場合には厚いコーティング層は得られるが、熱応力割れが発生するため、大部分の超合金に対しては、簡単な操作で均一なコーティング層が得られるパックセメンテーションによる Al 拡散コーティングが最も多く使用されている。

しかし、ボイドの生成およびコーティング層における組織変化と構成成分、結晶粒の大きさ、Y 活性金属などそれに関連する諸因子との関係については、十分に明らかにされていないのが現状である。

本研究は、Al パックセメンテーションによる ODS 超合金の表面改質を Y との関連においてマ

トリックスの組織変化を系統的に調べることを目的とした。

とくに、Al コーティングによるボイドの生成の解明と Al パックセメンテーションのもつ問題点を解決することに重点を置いた。

本論文は 7 章から構成されており、以下に各章の要点を述べる。

第 1 章は緒論で、超合金の開発とその表面改質の研究に関する概観と本論文の目的と意義について述べた。

第 2 章では、ODS Ni 超合金およびその表面改質に関する従来の研究を総括している。

第 3 章では、ODS Ni 超合金の耐酸化性とコーティング性が材料の構成成分、材料内部の Y_2O_3 および γ' 相の量に依存するための、本実験に用いる ODS 超合金の設計に関する基本的考え方を記述し、メカニカルアロイング (MA) 法により γ' 体積率の異なる試料を、比較材としては、高温等方加圧 (HIP) 法により合金を作製した。

また、MA 法で作製した MA 6000 と HIP で作製した AF115 中の γ' 相を 3 % 硝酸 - 2 % 過塩素酸および 1 % 硫酸アンモニウム - 1 % クエン酸の電解液を用い、定電位法および定電流法により抽出し、高温強度および耐酸化性と関係がある γ' 相について I. C. P. 法により組成分析を行い、つぎの結果を得た。

γ' の抽出分離は、定電流法で $25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電解条件が最も安定した γ' 相を得ることが出来、抽出した γ' 相および溶液から求めた γ 相として、つぎの組成比を得た。

γ 相 : $\text{Ni}_{1.81}\text{Co}_{1.0}\text{Cr}_{1.01}\text{Al}_{0.14}\text{Ti}_{0.04}\text{Mo}_{0.13}\text{W}_{0.10}\text{Nb}_x$

γ' 相 : $\text{Ni}_{7.37}\text{Co}_{1.0}\text{Cr}_{0.27}\text{Al}_{1.33}\text{Ti}_{0.86}\text{Mo}_{0.05}\text{W}_{0.20}\text{Nb}_x$

一方、X 線回析の結果、 γ' 相は Ni_3Al 、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ と同定された。また、抽出した γ' 相の Al/Ti の比は、合金中の Al/Ti の組成比に近い。このことは、期待する Al/Ti 比を有する γ' 相の Al/Ti の比が、合金中の Al/Ti 比で決定されることを意味しており、超合金を設計するうえに、重要な指針を与えるものである。

第 4 章では、Y を蒸着した場合としない場合について、超合金 AF115 と MA6000 を 1273~1473 K、 $P_{O_2}=101.1\text{kPa}$ の酸化条件で、72ks 酸化させ、酸化速度、酸化皮膜および内部組織を調査し、つぎの結果を得た。

AF115 と MA6000 いずれも酸化量は放物線則に従い、MA6000 は AF115 より遅い酸化速度を示す。

とくに、Y の蒸着による顕著な効果は、AF115 の場合で、三角形状に発達した Al_2O_3 主成分の酸化物と HfO_2 が粒界に集中した内部酸化層が、一定の幅でプレート状の酸化物となり、Hf の優先酸化が抑制されていることで、MA6000 の場合には、試料表面に平行に発達した Al_2O_3 主成分の

表面層と酸化層が、 Cr_2O_3 主成分の外部層とマトリックス内部に向かって成長した Al_2O_3 主成分の内部層の変化にみられ、いずれの場合にも酸化速度は減少し、スケールの耐剥離性が改善されることである。

第5章では、Al パックセメンテーションを行った Ni 基超合金の高温における酸化挙動を調べたもので、ODS 超合金と AF115 に Al パックセメンテーションおよび Y 蒸着と Al パックセメンテーションを併用して行なった試料を 1373K、 $\text{Po}_2=101.3\text{kPa}$ の条件下で 360ks 酸化し、ボイドの生成に対する ODS 材および HIP 材の相違を 1) 合金中の Al 濃度、2) Y_2O_3 など活性金属酸化物の分散、3) 合金中に含まれる析出相形成元素の量および 4) マトリックスの結晶粒の大きさなどの点から検討し、つぎの結果を得た。

i) パック剤の Al 濃度が低い条件の下で、Al パック単独処理した試料を酸化した場合、合金中の Al 濃度が低い程、ボイドが大きく成長し、その数も増大する。ボイドの生成と合金中の Al 濃度との相関は顕著であり、Al 濃度の増大によりボイドは抑制されるが、合金中の Al 濃度が高い場合でも、HIP 法による試料 (AF115) には、ボイドは生成しない。ii) 微細な Y_2O_3 の均一な分散の場合には、Kirkendall ボイドにおける空孔のシンクの場所を提供するものと考えられる。iii) また、MA6000 と同じ組成分析を有し、HIP 法により結晶粒度の異なる試料を作製し、結晶粒の影響を検討したが、結晶粒との関連については Y_2O_3 の偏折とも関連するため、結晶粒とボイドとの相関は明らかにすることが出来なかった。iv) W, Cr, Mo, Nb など析出相形成元素の濃度が高い場合には、析出相においてもこれらの濃度は高く、微細な析出相が得られ、ボイドの生成は抑制される。この拡散層内部において、析出相の量はパック剤の Al 濃度が低い場合には、合金中の Al

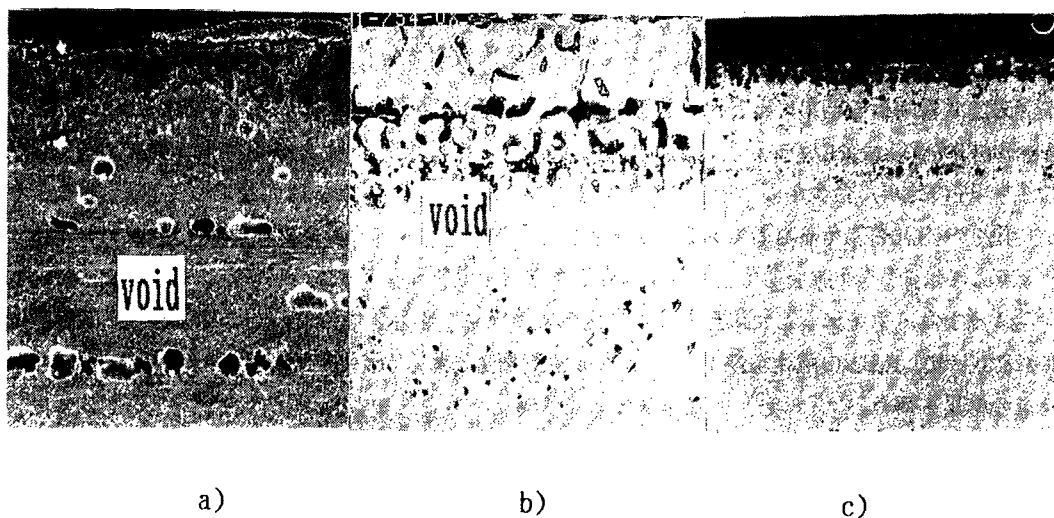


Photo. 1 Microstructures of Al and Y-Al coating on MA754 after oxidation in 101.3 kPa O_2 at 1373 K for 360 ks.
a) without coating b) Al pack coating c) Y-Al pack coating

濃度が高いほど、Al パック単独より Y 蒸着-Al パック処理を併用した場合に、多く生成する。v) Y 蒸着-Al パック処理を併用した試料を酸化した場合、ODS 超合金の拡散層におけるボイドの生成は抑制される (Photo. 1)。また、Al 蒸着-Al パック処理を併用した場合、Al, Cr の外方拡散が抑制される。

以上のように、ボイドの生成におよぼす諸因子の影響を解明し、析出相形成元素 Y 蒸着の効果을明らかにした。

また、ボイドの抑制には、i) 合金中の Al 濃度の増大、ii) Y 蒸着による拡散障壁層の形成、iii) コーティング層中における微細析出相の均一分散などが効果的である。

第 6 章では、Ni 基超合金に対してパックセメンテーション法 (Y 粉末、活性剤の NaCl、分散剤の Y_2O_3) により Y のコーティング処理を行い、コーティング層の形成におよぼす温度、活性剤、Y 濃度および処理時間の影響および酸化後の酸化層の組織変化、ボイドの生成などについて検討した。

活性剤としては、 NH_4Cl より NaCl が、処理温度は 1373K 以上で材料の熱処理温度以下での Y のパック処理により健全なコーティング層を形成することが可能であることを明らかにした。コーティング層の Y 量は、パック剤の Y 濃度、活性剤の濃度とともに合金中の Al 濃度に依存し、パック剤の Y 濃度が高いほど、合金中の Al 濃度が低いほど高く、また、緻密なコーティング層を形成する。

合金中の Al 濃度が高い場合は、パック剤の Y 濃度を高く、処理時間が短く、Al 濃度が低い場合は、パック剤の Y 濃度を低く、処理時間を長くすることにより健全なコーティング層を形成することが可能である。

Y パックセメンテーションおよび Al+Y の二段パックセメンテーション処理した ODS 超合金を酸化した場合、Cr, Al 成分の外方拡散が抑制され、外部層は Cr_2O_3 が主成分の酸化層から NiO - Y_2O_3 となり、耐剥離性は向上することを明らかにした。

このように、Y のパックセメンテーションは、より複雑な形状を有する材料のコーティングに適用することが可能であり、Al 拡散コーティングの発展に展望を与えるものと思われる。

第 7 章は結論であり、本研究で得られた成果を要約し、本研究の意義を明らかにした。

審 査 結 果 の 要 旨

超合金の材料選択基準は主として高温クリープ強度および疲労強度などの機械的強度であるが、耐酸化性、耐腐食性を確保するため、その表面改質が重要である。

本論文は、ODS Ni 超合金の Al コーティングにおけるボイドの生成および酸化挙動を究明するとともに、Al-Y パックセメンテーションによる表面改質と Y と効果を明らかにしたもので、全編 7 章より成る。

第 1 章は、緒論である。

第 2 章は、ODS 超合金の特徴とその表面改質に関する従来の研究を総括している。

第 3 章では、Ni 基 ODS 超合金の基本設計を述べ、その指針に基づきメカニカルアロイング (MA) 法と HIP 法により、試料の試作および熱処理方法を検討している。合金組成の評価は、常用の方法に加えて、電気化学手法により γ' 相を選択的に抽出し、 γ' 相の組成比を決定している。その結果、 γ' 相の Al/Ti 比が合金中の Al/Ti 比で決定されることを見出している。

第 4 章では、Ni 基超合金の酸化時における Y の蒸着効果とその内部組織に及ぼす影響について述べている。Hf を添加した超合金では、Y の蒸着に Hf の優先酸化が抑制され、スケールの耐剥離性が改善されることを明らかにしている。

第 5 章では、Al および Y 蒸着-Al パックセメンテーションを行った試料における拡散層とボイドの生成について調べ、ボイドの生成に及ぼす試料中の Al 濃度、Y の蒸着効果、結晶粒度および析出相の影響を考察している。Y 蒸着と析出相の組織変化によりボイドの抑制が可能となることを明らかにしている。

第 6 章では、NaCl を活性剤として用い Y パックセメンテーションを試みた結果を述べている。パック剤の Y 濃度が高いほど緻密なコーティング層が形成され、酸化時には Cr、Al 成分の外方拡散が抑制されて、外部層は Cr_2O_3 主成分の酸化層から $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3$ に変化する。Al コーティングを併用した場合にも、外部層は Y を含む Ni 酸化層となり Al と Cr の外方拡散が抑制され、スケールの耐剥離性は向上することを明らかにした。ODS 超合金のコーティングについての新技術の提案と言える。

第 7 章は、結論である。

以上要するに本論文は、Al 拡散コーティングの困難な ODS Ni 基超合金について、Y 蒸着および Y パックセメンテーションを併用することにより拡散コーティングが可能となることを明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。